

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 881 732

②1 N° d'enregistrement national : 05 01249

⑤1 Int Cl⁸ : C 01 B 7/07 (2006.01), B 01 D 53/14, 53/70, 53/72 //
C 07 C 17/156, 21/06

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 08.02.05.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 11.08.06 Bulletin 06/32.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SOLVAY — BE.

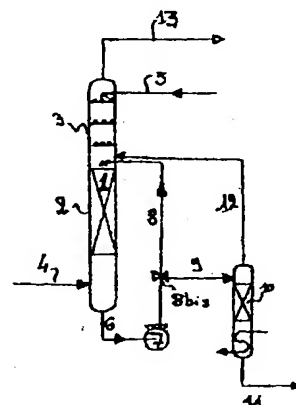
⑦2 Inventeur(s) : STREBELLE MICHEL et LEMPEREUR
MICHEL.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : SOLVAY SA.

⑤4 PROCÉDE POUR LA PURIFICATION DE CHLORURE D'HYDROGENE.

⑤7 Procédé pour la purification de chlorure d'hydrogène
à l'état gazeux contenant des composés organiques arôma-
tiques, comprenant au moins une étape de mise en contact
dudit chlorure d'hydrogène avec un agent de lavage conte-
nant du 1,2-dichloréthane.



FR 2 881 732 - A1



Procédé pour la purification de chlorure d'hydrogène

La présente invention concerne un procédé pour la purification de chlorure d'hydrogène. Elle concerne plus particulièrement un procédé pour la purification de chlorure d'hydrogène à l'état gazeux qui contient des composés organiques aromatiques, en particulier des composés aromatiques chlorés. Elle
5 concerne aussi un appareillage pour la purification du chlorure d'hydrogène à l'état gazeux.

Un nombre important de procédés chimiques industriels génèrent du chlorure d'hydrogène gazeux (HCl) comme sous-produit. On peut citer, parmi les plus couramment exploités, la fabrication du chlorure de vinyle, la fabrication
10 de chlorométhane et de solvants chlorés dont la molécule contient deux atomes de carbone, la synthèse d'isocyanates et la synthèse d'hydrocarbures fluorés.

Cette production de quantités importantes d'HCl pose le problème de sa purification lorsqu'il doit être réutilisé comme matière première pour d'autres procédés.

15 Ainsi, pour ce qui concerne la fabrication du chlorure de vinyle par exemple, le procédé de synthèse par chloration et oxychloration de l'éthylène et décomposition thermique du 1,2-dichloréthane (DCE) formé permettrait en théorie de générer la quantité d'HCl nécessaire au procédé s'il est équilibré. Dans la pratique toutefois, il est nécessaire de faire l'appoint d'HCl à partir d'une
20 source extérieure. Pour éviter, au cours de la synthèse, la formation de produits toxiques et de composés organiques nuisibles à l'efficacité du catalyseur d'oxychloration de l'éthylène, il est important de mettre en oeuvre un HCl d'appoint qui a été préalablement purifié.

Des procédés de purification d'HCl par lavage au moyen de solvants ont
25 déjà été décrites. Ainsi, le brevet français 1417388 mentionne en toute généralité l'épuration, en matières organiques et inorganiques, d'HCl par lavage au moyen de composés organiques bouillant à haute température (page 4, colonne de gauche, fin du second paragraphe); la demande de brevet français publiée sous le numéro 2151107 fait référence (page 2, lignes 18 à 31) à un procédé d'extraction
30 d'impuretés à bas point d'ébullition du chlorure d'hydrogène par lavage avec des hydrocarbures perchlorés à haut point d'ébullition et en souligne les inconvénients; la demande de brevet japonais publiée sous le

numéro 02137704 A2 décrit la purification d'HCl contenant des hydrocarbures chlorés par lavage avec une solution de pentachloréthane. L'inconvénient commun à tous ces procédés de purification est que le composé utilisé pour le lavage contamine à son tour l'HCl et que le rejet de ce composé pose un problème lié au fait que l'HCl est toujours au moins partiellement soluble dans la phase liquide dudit composé.

Selon le document PL-B-162910, on sépare l'HCl d'un mélange de composés organochlorés non aromatiques dans un absorbeur, avec arrosage par du DCE refroidi entre - 25 et - 15 °C.

Le document EP-B-0774450 mentionne plusieurs sources "externes" d'HCl d'appoint utilisables dans la fabrication du chlorure de vinyle (page 3, lignes 14 à 21). Parmi ces sources figure la fabrication d'isocyanates organiques. Ce document décrit aussi plusieurs méthodes pour éliminer les composés aromatiques de l'HCl "externe" destiné à être utilisé dans un procédé d'oxychloration (page 3, 5 dernières lignes à page 4, ligne 17). Ces méthodes, qui font appel à la distillation fractionnée incluant une étape de condensation, à l'adsorption ou l'absorption par des liquides ou des solides adéquats et à des réactions catalytiques d'hydrogénation ou d'oxydation présentent toutes des inconvénients liés, tantôt à la complexité de l'appareillage à mettre en œuvre, tantôt à la nécessité de régénérer les adsorbants ou absorbants utilisés, chargés à leur tour des impuretés contenues dans l'HCl à purifier, ou encore à la nécessité de régénérer les coûteux catalyseurs d'hydrogénation ou d'oxydation utilisés.

Le document EP-A-0618170 divulgue un procédé d'obtention d'acide chlorhydrique pur "reagent grade" à partir de l'HCl produit au cours de la fabrication d'isocyanates organiques par réaction d'une amine organique avec du phosgène. Pour des raisons mal élucidées, cet HCl contient souvent plus de 200 ppb d'impuretés à base de fer (EP-A-0618170, page 2, lignes 27 à 37). La solution compliquée et onéreuse proposée dans ce document pour l'élimination de ces impuretés consiste à convertir cet HCl en acide chlorhydrique et à mettre cet acide chlorhydrique ensuite en contact avec une résine échangeuse d'anions.

Le document US-A-2004/0163411 décrit des méthodes de purification plus particulièrement applicables à l'HCl produit lors de la fabrication d'isocyanates. Cet HCl est souillé par des composés aromatiques chlorés, tels que le chloro- et le dichlorobenzène présents dans le milieu de synthèse des isocyanates. La présence de ces composés, ainsi que des produits résultant de leur transformation, dans l'HCl utilisé par exemple dans l'étape d'oxychloration

catalytique de l'éthylène en DCE, lors de la fabrication du chlorure de vinyle, nuit au bon déroulement de cette étape d'oxychloration, notamment par désactivation du catalyseur, et cela que l'on opère en lit fluide ou en lit fixe. Le lit fixe est par ailleurs sensible à l'accumulation de produits de dégradation ou de charbonnement qui conduisent à des pertes de charges élevées. Pour y remédier, il peut devenir nécessaire d'interrompre la fabrication pour renouveler tout ou partie de la charge de catalyseur. La solution proposée dans le document US-A-2004/0163411 pour épurer l'HCl en composés aromatiques chlorés réside dans une condensation en deux stades avec recyclage de la phase condensée la plus froide du second stade au premier. Il s'agit d'un dispositif complexe comprenant un groupe frigorigène, coûteux et nécessitant une importante dépense d'énergie. De plus, l'efficacité de cette épuration est limitée par la tension de vapeur des composés aromatiques à éliminer, à la température atteinte à la condensation.

La présente invention vise à fournir un procédé et un appareillage de purification du chlorure d'hydrogène ne présentant pas ces inconvénients.

La présente invention concerne dès lors à titre principal un procédé pour la purification de chlorure d'hydrogène à l'état gazeux contenant des composés organiques aromatiques qui comprend au moins une étape de mise en contact dudit chlorure d'hydrogène avec un agent de lavage contenant du 1,2-dichloréthane.

Dans la présente description, on entend désigner par le terme « agent de lavage contenant du 1,2-dichloréthane » ou plus simplement « agent de lavage » une composition dans laquelle le 1,2-dichloréthane (DCE) est présent à l'état liquide.

Le procédé selon l'invention s'applique le plus généralement à la purification d'HCl résultant de synthèses impliquant la présence de composés organiques aromatiques. Compte tenu de cette origine, cet HCl contient, à titre d'impuretés, un ou plusieurs composés organiques aromatiques dont le point normal d'ébullition est généralement supérieur à 100 °C, composés qui sont au moins partiellement solubles dans l'agent de lavage ou miscibles avec ce dernier. De préférence, l'HCl à purifier est le sous-produit de la fabrication d'isocyanates organiques par réaction de phosgène avec une amine organique, le plus souvent une amine aromatique et de préférence une diamine aromatique. Dans ce cas particulier, les impuretés sont le plus fréquemment des composés

chloroaromatiques, typiquement le chlorobenzène et le dichlorobenzène, utilisés comme solvants dans cette fabrication.

L'agent de lavage utilisable selon la présente invention contient avantageusement du DCE à l'état liquide. La présence, dans ledit agent de lavage, d'autres composés capables de solubiliser la (ou les) impureté(s) présente(s) dans l'HCl à purifier ou de former un mélange liquide avec elle(s) n'est nullement exclue du cadre de l'invention. On préfère toutefois que l'agent de lavage contienne au moins 50 % en volume de DCE, plus particulièrement au moins 80 % en volume. De manière tout particulièrement préférée, l'agent de lavage est substantiellement constitué de DCE à l'état liquide, plus précisément dans le cas où l'HCl à purifier est destiné à être utilisé dans une oxychloration catalytique de l'éthylène en DCE. Dans ce cas, un avantage essentiel du procédé de l'invention réside dans le fait que la présence de ce DCE n'est aucunement gênante, puisqu'il s'agit du composé principalement formé au cours de cette oxychloration.

Comme il a été dit plus haut, lorsque l'HCL à purifier est le sous-produit de la fabrication d'isocyanates organiques par réaction d'une amine organique avec du phosgène, il contient aussi des impuretés à base de fer (cf. EP-A-0618170).

De manière surprenante, le procédé de purification selon l'invention se révèle particulièrement simple et efficace pour éliminer ces impuretés à base de fer également.

Les différentes impuretés peuvent avantageusement être présentes dans l'HCl gazeux à l'état de gouttelettes, de particules solides ou de fractions gazeuses.

Le procédé selon l'invention est effectué à toute pression compatible avec le maintien de l'HCl à purifier à l'état gazeux. Cette pression est généralement comprise entre 1 et 20 bar, de préférence entre 5 et 15 bar, plus particulièrement aux environs de 10 bar. La température à laquelle le procédé est effectué peut être choisie aisément par l'homme du métier de manière à favoriser la dissolution et/ou l'absorption des impuretés dans l'agent de lavage et en tenant compte des valeurs de la tension de vapeur des composés organiques aromatiques présents à titre d'impuretés dans l'HCl à purifier. Cette température est généralement comprise entre 50 et - 20 °C, de préférence entre 0 et 35 °C. Des valeurs voisines de la température ambiante (environ 25 °C) sont particulièrement préférées.

Le rapport entre les débits respectifs d'agent de lavage et d'HCl à purifier n'est pas critique et peut varier dans une large mesure. Il n'est limité en pratique que par le coût de la régénération de l'agent de lavage. En général, le débit d'agent de lavage est compris entre 0,5 et 50 % en poids par rapport au débit d'HCl à purifier, de préférence entre 1 et 20 %, tout particulièrement entre 2 et 10 %.

Le procédé selon l'invention peut être réalisé en continu ou en discontinu. On préfère opérer en continu.

Le procédé selon l'invention comprend au moins une étape de mise en contact de l'HCl avec l'agent de lavage. De préférence, et dans le cas où on opère en outre en continu, on procède toutefois en deux étapes; une des étapes comprend alors une circulation en navette (recyclage) de l'agent de lavage et l'autre étape comprend un apport d'agent de lavage frais. Dans ce cas, le débit d'agent de lavage frais est généralement compris entre 0,1 et 10 % en poids du débit de l'HCl à purifier, de préférence entre 0,5 et 5 %, plus particulièrement aux environs de 2,5 %.

Le mélange liquide ou la solution (appelés ci-après fraction (f)) comprenant l'agent de lavage, chargé des impuretés extraites de l'HCl à purifier, et aussi la partie de cet HCl qui s'est dissous dans ou mélangé avec ledit agent de lavage, peut être ensuite traité, au moins en partie, par tout moyen connu, pour en séparer l'HCl, par exemple par lavage, par neutralisation, par décantation, par distillation, par absorption, par stripping, etc.

On préfère séparer l'HCl de l'agent de lavage chargé en impuretés en soumettant la totalité ou au moins une partie de la fraction (f) à une opération de stripping. De préférence, seule une partie de la fraction (f) est soumise à une opération de stripping. A cet effet, on divise la fraction (f) en une fraction liquide (f1) et en une fraction liquide (f2). Cette division peut être effectuée au moyen de tout dispositif connu pour la séparation en deux d'un courant liquide et pour la régulation des débits qui en découlent, tel qu'un té muni de vannes de régulation de débit par exemple. Dans le cas où le procédé de purification selon l'invention est réalisé en continu, la fraction (f1), enrichie en agent de lavage, est alors avantageusement recyclée à l'étape de mise en contact de l'HCl avec l'agent de lavage. La fraction (f2) (aussi appelée "courant de purge") est, quant à elle, soumise à l'opération de stripping mentionnée plus haut, opération au cours de laquelle s'effectue la séparation, d'une part, de l'HCl contenu dans cette fraction (f2) - qui peut être recyclé à l'étape de mise en contact avec l'agent de

lavage - et, d'autre part, du solde du courant de purge comprenant essentiellement le résidu de l'agent de lavage chargé en impuretés.

Dans le cas tout particulièrement préféré, mentionné plus haut, où l'agent de lavage est substantiellement constitué de DCE à l'état liquide, ce courant de purge résiduel peut être avantageusement valorisé en le conduisant vers une unité dans laquelle on procède, selon une première variante, en une ou plusieurs étapes, au lavage, à la neutralisation et/ou à la décantation de DCE résultant d'une étape d'oxychloration de l'éthylène auquel le courant de purge peut être ajouté. Le DCE est ensuite avantageusement séché et distillé avant utilisation.

10 Selon une seconde variante, le courant de purge résiduel peut être envoyé directement à l'étape de distillation qui précède son utilisation sans avoir été soumis à un lavage, une neutralisation, une décantation et/ou un séchage préalable(s). On préfère cependant la première variante. Le DCE obtenu peut être utilisé à n'importe quelles fins, de préférence il est soumis à une pyrolyse

15 pour fabriquer du chlorure de vinyle.

Les proportions respectives de fractions liquides (f1) et (f2), résultant de la division de la fraction (f), peuvent varier dans une large mesure. Le débit de fraction (f2) est généralement choisi de manière à limiter la consommation d'énergie nécessitée par l'opération de stripping et de manière à déconcentrer suffisamment la fraction (f1) en impuretés afin d'assurer une bonne épuration de l'HCl. Le débit de la fraction (f2) est généralement compris entre 1 et 70 % en poids du débit de la fraction (f), de préférence entre 10 et 50 % en poids, plus particulièrement entre 15 et 35 % en poids.

20

Le procédé de purification selon l'invention est très efficace. Ce procédé permet de ramener le niveau d'impuretés organiques aromatiques à moins de 100 ppm, de préférence à moins de 50 ppm. Dans le cas des composés chloroaromatiques mentionnés plus haut, on peut atteindre, grâce au procédé selon l'invention, une teneur résiduelle dans l'HCl n'excédant pas 10 ppm. Pour ce qui concerne les impuretés à base de fer mentionnées plus haut, le procédé de purification selon l'invention permet de ramener leur niveau à moins de 5 ppm, de préférence à moins de 0,5 ppm. De manière tout particulièrement préférée, grâce au procédé selon l'invention, la teneur résiduelle en fer dans l'HCl n'excède pas 200 ppb.

25

30

Selon un autre aspect, l'invention concerne aussi un appareillage pour la purification d'HCl à l'état gazeux. Cet appareillage comprend au moins une colonne de lavage parcourue à contre-courant, d'une part, par l'HCl à purifier et,

35

d'autre part, par l'agent de lavage défini plus haut. L'HCl gazeux purifié s'échappe au sommet de la colonne. A la base de la colonne, on recueille une fraction (f) comprenant l'agent de lavage, les impuretés (telles que définies plus haut) extraites de l'HCl à purifier et la partie de cet HCl qui s'est dissous ou
5 mélangé avec l'agent de lavage.

Dans une variante préférée de réalisation de l'appareillage selon l'invention, la colonne de lavage comprend deux sections qui peuvent être agencées séparément ou, de préférence, l'une au-dessus de l'autre. Dans le cas d'une colonne de lavage comprenant deux sections, la première section est
10 alimentée par au moins une partie de la fraction (f) définie ci-dessus, prélevée à la base de cette section et recyclée en navette. Cette fraction (f) peut être avantageusement traitée, au cours de son recyclage, en tout ou en partie, par tous moyens connus à cet effet pour en séparer l'agent de lavage chargé des impuretés qu'il a extraites de l'HCl. Ces moyens peuvent être ceux mentionnés plus haut
15 en rapport avec le traitement de la fraction (f). La fraction (f) est, de manière préférée, traitée, au moins en partie, dans une colonne de stripping, pour en extraire les impuretés, avant de la recycler au sommet de la première section de la colonne de lavage.

Dans le cas d'une colonne de lavage comprenant deux sections, la
20 deuxième section, surmontant de préférence la première, est alimentée en agent de lavage frais.

La colonne de lavage peut être équipée de tout type connu de matériau de garnissage favorisant les échanges entre le constituant à l'état gazeux à purifier (HCl) et l'agent de lavage liquide. Une description des matériaux les plus
25 couramment utilisés figure par exemple dans les paragraphes 3.4., 3.5. et 3.6. des pages 8-20 et 8-21 du volume B 3 : Unit Operations II de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, éditeur VCH, 1988. Dans le cas d'une colonne de lavage comprenant deux sections, un garnissage constitué d'anneaux de Raschig ou de selles de Berl s'est avéré
30 avantageux, avec une préférence toute particulière pour les selles de Berl, dans la première section, compte tenu du débit souvent assez important de liquide parcourant cette section. La seconde section, ne recevant que l'appoint d'agent de lavage, peut avantageusement être munie de plateaux à cloches assurant un très bon contact des phases.

35 Le procédé et l'appareillage selon l'invention vont maintenant être illustrés en faisant référence au dessin accompagnant la présente description. Ce dessin

est constitué de la Figure 1 annexée, représentant schématiquement une forme d'exécution pratique des aspects de l'invention. Selon cette forme d'exécution, l'HCl gazeux provient d'une unité de fabrication d'isocyanates et est souillé par des impuretés essentiellement constituées de monochlorobenzène à raison de
5 250 ppm et de fer à raison de 10 ppm. L'agent de lavage est constitué de DCE. L'HCl purifié est emmené vers une unité d'oxychloration d'éthylène.

L'HCl à purifier est introduit par la conduite 4 dans la section 2 de la colonne de lavage 1 où règne une température de 25 °C et une pression de 10 bar. Du DCE frais (nécessaire à l'appoint, compte tenu de l'entraînement par
10 tension de vapeur de DCE vers l'unité d'oxychloration d'éthylène via l'HCl épuré et de l'élimination de DCE via le système de purge (voir ci-dessous)) est introduit, à un débit représentant environ 2,5 % en poids du débit de l'HCl à purifier, par la conduite 5 dans la section 3 de la colonne de lavage 1. La section 2 de la colonne de lavage 1 est garnie de selles de Berl. La section 3 de
15 la colonne de lavage 1 est munie de plateaux à cloches. Une fraction liquide (f) comprenant du DCE dans lequel sont dissoutes les impuretés extraites de l'HCl à purifier et une partie de cet HCl est prélevée au bas de la colonne 1 via la conduite 6 et recyclée en navette au sommet de la section 2 via la pompe 7 et la conduite 8 avec un débit représentant environ 7 % en poids par rapport au débit
20 d'HCl à purifier. Le système de purge du DCE contaminé par le monochlorobenzène et le fer comprend une colonne de stripping et de séparation 10 alimentée, via la conduite 9, par une fraction liquide (f2), dérivée de la fraction (f) par le té et les vannes de régulation de débit 8bis. Le débit de la fraction (f2) représente 25 % en poids du débit de la fraction (f) dont elle est
25 dérivée. La colonne de stripping renvoie l'essentiel de l'HCl dissous dans la colonne de lavage 1 via la conduite 12. Le courant de purge résiduel évacué par la conduite 11 contient essentiellement le DCE chargé de monochlorobenzène et de fer. Son débit ne représente que 2 pour mille en poids du débit de l'HCl à purifier et il peut aisément être traité par les systèmes de lavage, de neutralisation
30 et/ou de décantation qui suivent immédiatement le réacteur d'oxychloration en même temps que le DCE synthétisé dans le réacteur d'oxychloration. Le DCE peut ensuite être séché et distillé avant utilisation. L'HCl gazeux purifié quitte la colonne 1 via la conduite 13 pour être acheminé vers l'unité d'oxychloration d'éthylène.

35 Grâce à cet appareillage, la teneur en monochlorobenzène de l'HCl est ramenée de 250 ppm à moins de 10 ppm dans la fraction liquide sortant de la

- 9 -

- colonne 1 via la conduite 13. On constate aussi une réduction de la contamination minérale : la teneur en fer de la phase gazeuse passe de 10 ppm à moins de 200 ppb. Cette opération permet donc d'épurer efficacement l'HCl en chlorobenzène et d'en retirer le fer, que celui-ci soit présent en temps que
- 5 particules solides, gouttelettes ou comme fraction gazeuse. On obtient de la sorte un produit utilisable sans inconvénient pour une étape d'oxychloration de l'éthylène.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé pour la purification de chlorure d'hydrogène à l'état gazeux contenant des composés organiques aromatiques, comprenant au moins une étape
5 de mise en contact dudit chlorure d'hydrogène avec un agent de lavage contenant du 1,2-dichloréthane.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel le chlorure d'hydrogène est le sous-produit de la fabrication d'isocyanates organiques par réaction de phosgène avec une amine organique.
- 10 3 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel les composés organiques aromatiques sont des composés chloroaromatiques.
- 4 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel le chlorure d'hydrogène contient en outre du fer.
- 15 5 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel le chlorure d'hydrogène est destiné à être utilisé dans une réaction d'oxychloration de l'éthylène.
- 6 - Appareillage pour la purification de chlorure d'hydrogène à l'état gazeux comprenant au moins une colonne de lavage parcourue à contre-courant, d'une part, par le chlorure d'hydrogène à purifier et, d'autre part, par un agent de lavage contenant du 1,2-dichloréthane.
- 20 7 - Appareillage selon la revendication 6 dans lequel la colonne de lavage comprend deux sections.
- 8 - Appareillage selon la revendication 7 dans lequel les deux sections de la colonne de lavage sont disposées l'une au dessus de l'autre.

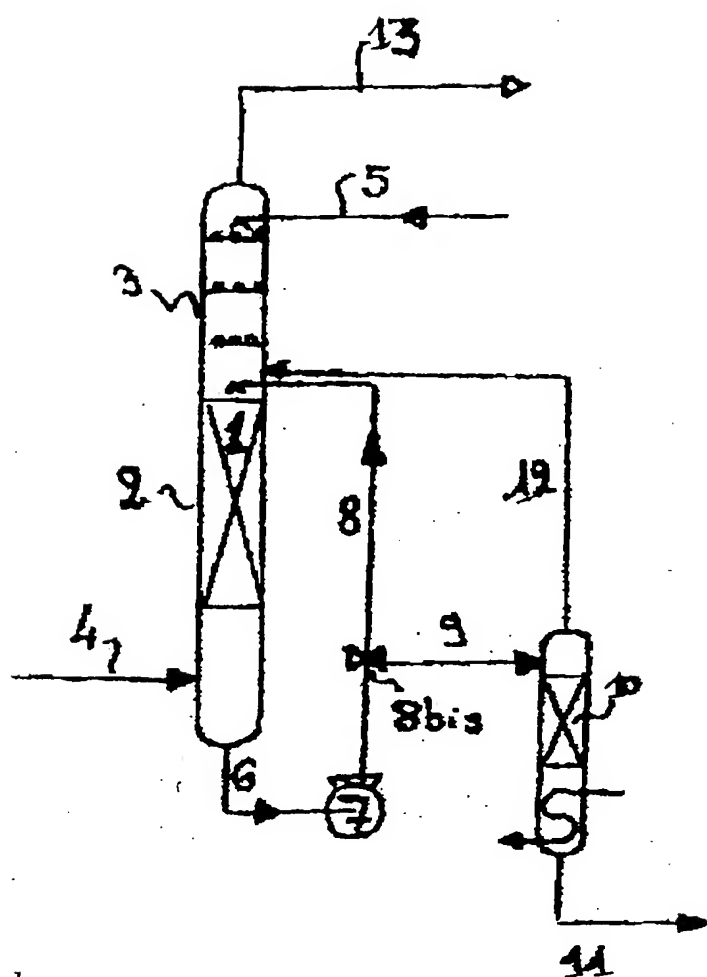


Fig. 1



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 661921
FR 0501249

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 3 618 295 A (FRIEDHELM GEIGER ET AL) 9 novembre 1971 (1971-11-09)	6-8	C01B7/07 B01D53/14
A	* colonne 1, ligne 70 - colonne 3, ligne 20 *	1	
A,D	----- DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MILCHERT, EUGENIUSZ ET AL: "Recovering hydrogen chloride and organic chloro compounds from the reaction mixture in the chlorination of ethylene" XP002352443 extrait de STN Database accession no. 123:86568 * abrégé *	1	
A	----- US 3 411 867 A (BEECH RONALD W ET AL) 19 novembre 1968 (1968-11-19) * colonne 1, ligne 20-51 *	1,2	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C01B B01D
A	----- DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MYSZKOWSKI, JERZY ET AL: "Removal of chlorinated organic impurities from hydrogen chloride" XP002352444 extrait de STN Database accession no. 113:214744 * abrégé *	1	
	& PL 136 598 B2 (POLITECHNIKA SZCZECINSKA, POL.) 31 mars 1986 (1986-03-31) ----- -/-		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 novembre 2005		Besana, S	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 661921
FR 0501249

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(n) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MYSZKOWSKI, JERZY ET AL: "Removal of organic compounds from gaseous hydrogen chloride by an absorption method" XP002352445 extrait de STN Database accession no. 107:157554 * abrégé *</p> <p>& CHEMIA STOSOWANA, 30(4), 545-51 CODEN: CHSWAP; ISSN: 0376-0898, 1986, -----</p>	1	
A	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KOPPE, JUERGEN ET AL: "Purifying hydrochloric acid from a vinyl chloride synthesis" XP002352446 extrait de STN Database accession no. 99:24877 * abrégé *</p> <p>& DD 157 789 Z (VEB CHEMISCHE WERK, GER. DEM. REP.) 8 décembre 1982 (1982-12-08) -----</p>	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 novembre 2005		Besana, S	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P/MC14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO.**

FR 0501249 FA 661921

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relative aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 03-11-2005

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

[illegible]

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82



US 20090022653A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication**
Strebellet al.(10) Pub. No.: **US 2009/0022653 A1**(43) Pub. Date: **Jan. 22, 2009**(54) **METHOD FOR PURIFYING HYDROGEN CHLORIDE**(86) PCT No.: **PCT/EP2006/050695**§ 371 (c)(1),
(2), (4) Date: **Jul. 3, 2008**(75) Inventors: **Michel Strebellet, Brussels (BE);
Michel Lempereur, Corbais (BE)**(30) **Foreign Application Priority Data**

Feb. 8, 2005 (FR) 05.01249

Correspondence Address:
**OBLON, SPIVAK, MCCLELLAND MAIER &
NEUSTADT, P.C.
1940 DUKE STREET
ALEXANDRIA, VA 22314 (US)****Publication Classification**(51) Int. Cl.
C01B 7/07 (2006.01)
B01D 47/10 (2006.01)(52) U.S. Cl. **423/488; 422/4; 422/129**(73) Assignee: **SOLVAY (SOCIETE
ANONYME), Brussels (BE)**(57) **ABSTRACT**(21) Appl. No.: **11/815,505**

Method for purifying hydrogen chloride gas containing aromatic organic compounds, comprising at least one step of contacting the said hydrogen chloride with a scrubbing agent containing 1,2-dichlorethane.

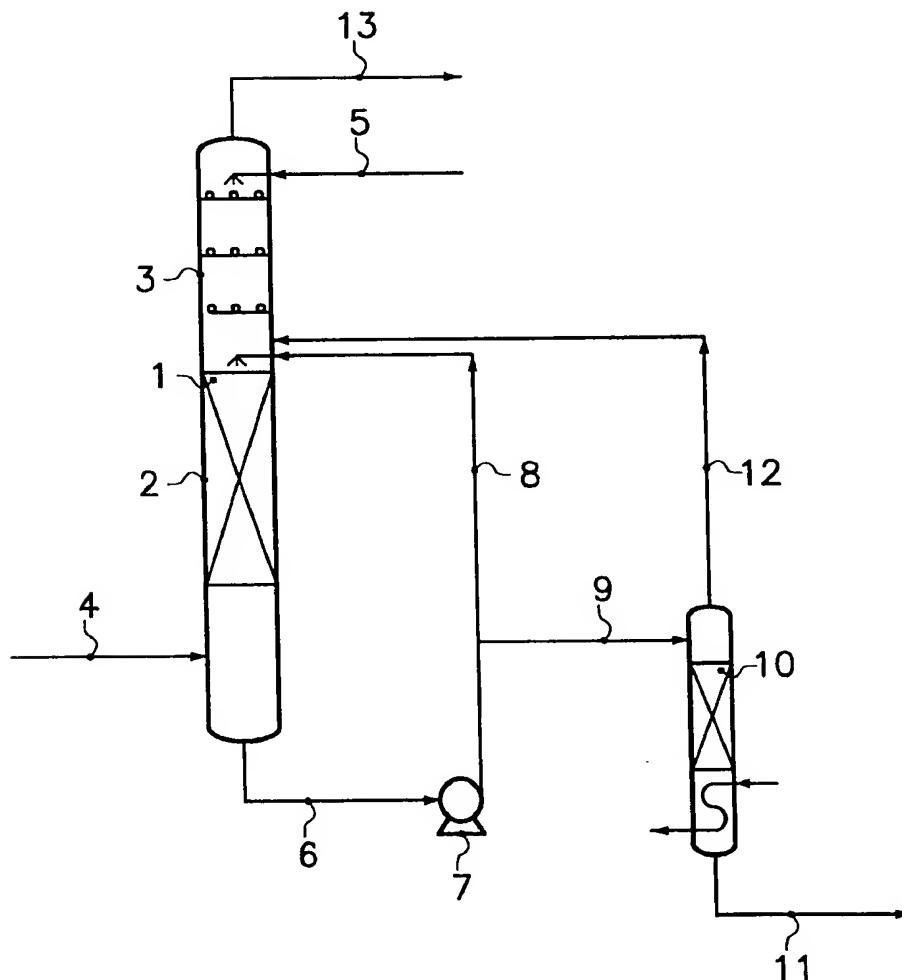
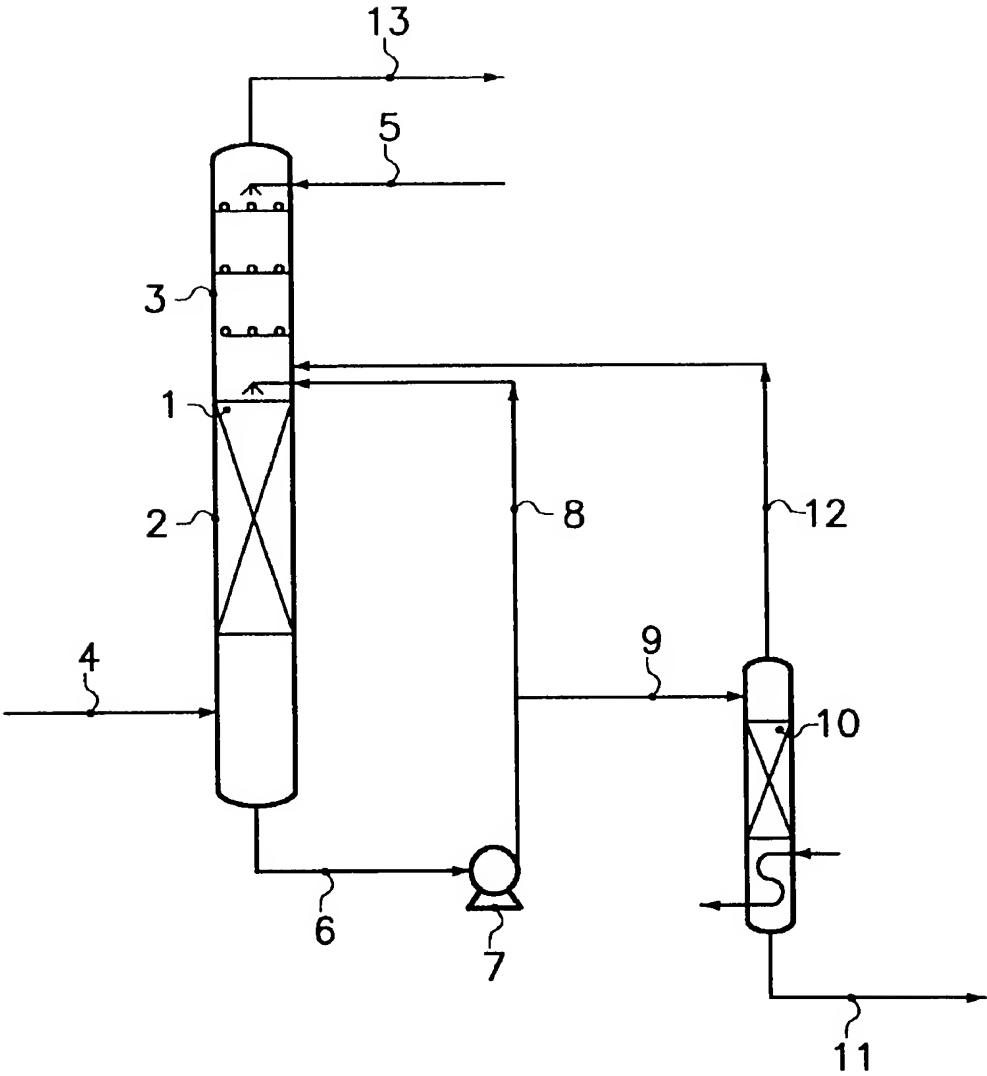
(22) PCT Filed: **Feb. 6, 2006**

Fig. 1



METHOD FOR PURIFYING HYDROGEN CHLORIDE

[0001] The present invention relates to a method for purifying hydrogen chloride. It relates more particularly to a method for purifying hydrogen chloride gas containing aromatic organic compounds, particularly chlorinated aromatic compounds. It further relates to an apparatus for purifying hydrogen chloride gas and to a method for ethylene oxychlorination using the hydrogen chloride obtained by the purification method according to the invention.

[0002] A large number of industrial chemical methods generate hydrogen chloride gas (HCl) as by-product. Among the most commonly practised, they include the production of vinyl chloride, the production of chloromethanes and chlorinated solvents of which the molecule contains two carbon atoms, the synthesis of isocyanates and the synthesis of fluorinated hydrocarbons.

[0003] This production of large quantities of HCl raises the problem of its purification when it is to be re-used as raw material for other methods.

[0004] Thus, concerning the production of vinyl chloride for example, the synthesis method by chlorination and oxychlorination of ethylene and thermal decomposition of the 1,2-dichloroethane (DCE) formed, would theoretically generate the quantity of HCl necessary for the method if it were reversible. In practice, however, it may be necessary to add make-up HCl from an external source. During the synthesis, to prevent the formation of toxic products and organic compounds detrimental to the effectiveness of the ethylene oxychlorination catalyst, it is important to use make-up HCl that has previously been purified. Thus document EP-A-774 450 teaches that the formation of polychlorinated dibenzodioxins (PCDD) and of polychlorinated dibenzofurans (PCDF) in oxychlorination can be ascribed to aromatic compounds which contaminate the reagents.

[0005] Methods for purifying HCl by scrubbing using solvents have already been described. Thus French patent 1 417 388 generally mentions the stripping of organic and inorganic matter from HCl by scrubbing using high boiling point organic compounds (page 4, left hand column, end of second paragraph); the French patent application published under number 2 151 107 refers (page 2, lines 18 to 31) to a method for extracting low boiling point impurities from hydrogen chloride by scrubbing with high boiling point perchlorinated hydrocarbons, and emphasises its drawbacks; the Japanese patent application published under number 02137704 A2 describes the purification of HCl containing chlorinated hydrocarbons by scrubbing with a pentachlorethane solution. The common drawback of all these purification methods is that the compound used for scrubbing contaminates the HCl in its turn, and the disposal of this compound raises a problem associated with the fact that HCl is still at least partially soluble in the liquid phase of the said compound.

[0006] According to document PL-B-162 910, HCl is separated from a mixture of non-aromatic organochlorine compounds in an absorber, with spraying with DCE cooled to between -25 and -15° C.

[0007] Document EP-A-0 774 450 mentions several "external" sources of make-up HCl useable for producing vinyl chlorides (page 3, lines 14 to 21). Amongst these sources figures the production of organic isocyanates. This document also describes several methods for removing the aromatic

compounds from the "external" HCl to be used in an oxychlorination method (page 3, last 5 lines to page 4, line 17). These methods, which make use of fractional distillation including a condensation step, of adsorption or absorption by suitable liquids or solids, and of catalytic hydrogenation and oxidation reactions, all have drawbacks associated with the complexity of the apparatus to be used, with the need to regenerate the adsorbents or absorbents used, filled in their turn with the impurities present in the HCl to be purified, or with the need to regenerate the costly hydrogenation or oxidation catalysts used.

[0008] Document EP-A-0 618 170 discloses a method for obtaining pure "reagent grade" hydrochloric acid from the HCl produced during the production of organic isocyanates by reacting an organic amine with phosgene. For unclear reasons, this HCl often contains more than 200 ppb of iron-based impurities (EP-A-0 618 170, page 2, lines 27 to 37). The iron can catalyze side reactions like the addition of HCl to olefins or the formation of heavier compounds by alkylation of aromatics. The complicated and costly solution proposed in this document for removing these impurities is to convert this HCl to hydrochloric acid and then to contact this hydrochloric acid with an anion exchange resin.

[0009] Document US-A-2004/0163411 describes purification methods more particularly applicable to the HCl produced during the production of isocyanates. This HCl is soiled by chlorinated aromatic compounds, such as the chloro- and dichlorobenzene present in the isocyanate synthesis medium. The presence of these compounds, and of their conversion products, in the HCl used, for example, in the step of catalytic oxychlorination of ethylene to DCE, during the production of vinyl chloride, harms the progress of this oxychlorination step, particularly by deactivating the catalyst, irrespective of whether the catalyst bed is fluidized or fixed. The fixed bed is also sensitive to the accumulation of degradation or carbonation products which cause high pressure drops. To remedy this, it may become necessary to interrupt the production to renew all or part of the catalyst load. The solution proposed in document US-A-2004/0163411 for stripping the chlorinated aromatic compounds from HCl is a two-stage condensation with recycle of the colder condensed phase from the second stage to the first. This involves a complex device comprising a costly refrigeration unit requiring high energy consumption. Moreover, the efficiency of this stripping is limited by the vapour pressure of the aromatic compounds to be removed, at the temperature reached in condensation.

[0010] It is the object of the present invention to provide a method and an apparatus for purifying hydrogen chloride that does not have these drawbacks.

[0011] The present invention accordingly relates mainly to a method for purifying hydrogen chloride gas containing aromatic organic compounds, comprising at least one step of contacting the said hydrogen chloride with a scrubbing agent containing 1,2-dichloroethane.

[0012] In the present description, "scrubbing agent containing 1,2-dichloroethane" or simply "scrubbing agent" means a composition in which 1,2-dichloroethane (DCE) is present in the liquid state.

[0013] The method according to the invention applies in general for purifying HCl produced by syntheses involving the presence of aromatic organic compounds. On account of this origin, this HCl contains, as impurities, one or more aromatic organic compounds of which the standard boiling

point is generally above 100° C., compounds that are at least partially soluble in the scrubbing agent or miscible therewith. Preferably, the HCl to be purified is the by-product of the production of organic isocyanates by reacting phosgene with an organic amine, usually an aromatic amine and preferably an aromatic diamine. In this particular case, the impurities are frequently chloroaromatic compounds, typically chlorobenzene and dichlorobenzene, used as solvents in this production.

[0014] The scrubbing agent useable according to the present invention contains DCE in the liquid state. The presence, in the said scrubbing agent, of other compounds capable of solubilizing the impurity(ies) present in the HCl to be purified or of forming a liquid mixture with it (them) is not at all excluded from the framework of the invention. However, it is preferable for the scrubbing agent to contain at least 50% by volume of DCE, more particularly at least 80% by volume. In a particularly preferred manner, the scrubbing agent substantially consists of DCE in the liquid state, more precisely in the case in which the HCl to be purified is intended for re-use in a catalytic oxychlorination of ethylene to DCE. In this case, an essential advantage of the method of the invention resides in the fact that the presence of this DCE is not at all disturbing, because it is the main compound formed during this oxychlorination.

[0015] As stated above, if the HCl to be purified is the by-product of the production of organic isocyanates by reacting an organic amine with phosgene, it also generally contains iron-based impurities (cf. EP-A-0 618 170).

[0016] In general, the HCl contains metal impurities. These metal impurities include those resulting from corrosion of the installations, particularly those based on iron, nickel and chromium. Inorganic compounds entrained in the form of droplets or by vapour pressure, such as ammonium chloride, may also be present and disturbing in the downstream portion of the method, because they often promote clogging.

[0017] Unexpectedly, the purification method according to the invention is particularly simple and effective for removing metal impurities. Preferably, the purification method according to the invention is particularly simple and effective for removing iron-based impurities.

[0018] The various impurities may advantageously be present in the HCl gas in the state of droplets, solid particles or gas fractions.

[0019] The method according to the invention is advantageously implemented at any pressure compatible with the maintenance of the HCl to be purified in the gas state. This pressure is generally between 1 and 20 bar, preferably between 5 and 15 bar, more particularly about 10 bar. The temperature at which the method is implemented could easily be selected by a person skilled in the art in order to promote the dissolution and/or absorption of the impurities in the scrubbing agent and taking account of the vapour pressure of the aromatic organic compounds present as impurities in the HCl to be purified. This temperature is generally between -20 and +50° C., preferably between 0 and +35° C. Values close to ambient temperature (about 25° C.) are particularly preferred.

[0020] The ratio of the respective of scrubbing agent and of HCl flow rates to be purified is not critical and may vary greatly. It is only limited in practice by the cost of regenerating the scrubbing agent. In general, the flow rate of scrubbing agent is between 0.5 and 50% by weight with respect to the flow rate of HCl to be purified, preferably between 1 and 20%, and particularly between 2 and 10%.

[0021] The method according to the invention can be carried out in continuous or batch mode. Continuous mode is preferred.

[0022] The method according to the invention comprises at least one step of contacting the HCl with the scrubbing agent. Preferably, and in the case of continuous operation, it is nevertheless carried out in two steps; one of the steps comprising loop flow (recycle) of the scrubbing agent and the other step comprising an addition of make-up fresh scrubbing agent. In this case, the flow rate of fresh scrubbing agent is generally between 0.1 and 10% by weight of the flow rate of HCl to be purified, preferably between 0.5 and 5%, and particularly about 2.5%.

[0023] The liquid mixture or solution (called fraction (f) below) comprising the scrubbing agent, containing the impurities extracted from the HCl to be purified, and also the part of this HCl that is dissolved in or mixed with the said scrubbing agent, can then be treated, at least partly, by any known means, to separate the HCl therefrom, for example by scrubbing, neutralization, settling, distillation, absorption, stripping, etc.

[0024] It is preferable to separate the HCl from the scrubbing agent containing impurities by subjecting all or at least part of the fraction (f) to a stripping operation. Preferably, only part of the fraction (f) is stripped. For this purpose, the fraction (f) is advantageously divided into a liquid fraction (f1) and a liquid fraction (f2). This division can be effected using any known device for splitting a liquid stream into two and for regulating the resulting flow rates, such as a tee fitted with flow control valves, for example. In the case in which the purification method according to the invention is carried out in continuous mode, the fraction (f1), enriched with scrubbing agent, is advantageously recycled to the step of contacting the HCl with the scrubbing agent. The fraction (f2) (also called the "purge stream") is advantageously subjected to the stripping operation mentioned above, during which the HCl present in this fraction (f2)—which may be recycled to the contacting step with the scrubbing agent—is separated from the remainder of the purge stream essentially comprising the residual scrubbing agent containing impurities.

[0025] In the particularly preferred case, mentioned above, in which the stripping agent substantially consists of DCE in the liquid state, this residual purge stream can be utilised advantageously by sending it to a unit in which, in a first variant, the scrubbing, neutralization and/or settling of the DCE resulting from an ethylene oxychlorination step to which the purge stream may be added, is carried out in one or more steps. The DCE is then advantageously dried and distilled before use. In a second variant, the residual purge stream can be sent directly to the distillation step which precedes its use without being subjected to prior scrubbing, neutralization, settling and/or drying. However, the first variant is preferred. The DCE obtained can be used for any purpose, but is preferably pyrolyzed to produce vinyl chloride.

[0026] The respective proportions of liquid fractions (f1) and (f2), resulting from the splitting of the fraction (f), may vary greatly. The flow rate of fraction (f2) is generally selected so as to limit the energy consumption required by the stripping operation and to sufficiently strip the fraction (f1) of impurities to ensure proper purification of the HCl. The flow rate of the fraction (f2) is generally between 1 and 70% by

weight of the flow rate of the fraction (f), preferably between 10 and 50% by weight, more particularly between 15 and 35% by weight.

[0027] The purification method according to the invention is highly efficient. This method serves to reduce the level of aromatic organic impurities to below 100 ppm, preferably to below 50 ppm. In the case of the chloroaromatic compounds mentioned above, the method according to the invention can be used to obtain a residual content of not more than 10 ppm in the HCl. As to the metal impurities, particularly the iron-based impurities mentioned above, the purification method according to the invention serves to reduce their level to below 5 ppm, preferably to below 0.5 ppm. In a particularly preferred manner, thanks to the method according to the invention, the residual content of metal impurities, particularly iron, in the HCl, does not exceed 200 ppb.

[0028] The method according to the invention has the advantage of avoiding the formation of toxic products such as PCDD and PCDF by sending aromatic compounds to oxychlorination. It also has the advantage of preventing clogging by the deposition of inorganic elements and also side reactions to oxychlorination caused by the introduction of iron-based contaminants.

[0029] According to another aspect, the invention further relates to an apparatus for purifying HCl gas. This apparatus comprises at least one scrubber with countercurrent flow of the HCl to be purified and of the scrubbing agent defined above, the said scrubber comprising two sections placed one above the other. The purified HCl gas escapes at the top of the column. At the base of the column, a fraction (f) is collected comprising the scrubbing agent, the impurities (as defined above) extracted from the HCl to be purified and the portion of this HCl that is dissolved or mixed with the scrubbing agent.

[0030] In the scrubber comprising two sections, the first section is advantageously supplied with at least part of the fraction (f) defined above, tapped off at the base of this section and recycled in loop mode. This fraction (f) can advantageously be treated, during its recycling, fully or partially, by any known means for this purpose, in order to separate the scrubbing agent containing the impurities that it has extracted from the HCl. These means may be those mentioned above concerning the treatment of the fraction (f). The fraction (f) is preferably treated, at least partly, in a stripper, to extract the impurities therefrom, before being recycled to the top of the first section of the scrubber.

[0031] In the scrubber comprising two sections, the second section, placed above the first, is advantageously supplied with fresh scrubbing agent.

[0032] The scrubber may be equipped with any known type of packing material that promotes exchanges between the component in the gas state to be purified (HCl) and the liquid scrubbing agent. A description of the most commonly used materials is given, for example, in sections 3.4, 3.5 and 3.6 of pages 8-20 and 8-21 of volume B 3: Unit Operations II of Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, published by VCH, 1988. In the scrubber comprising two sections, a packing consisting of Raschig rings or Berl saddles has been found to be advantageous, with a particular preference for Berl saddles, in the first section, because of the often high liquid flow rate passing through this section. The second section, which only receives

make-up scrubbing agent, can advantageously be provided with bubble cap trays for good contact of the liquid and gas phases.

[0033] The invention finally relates to a method for ethylene oxychlorination into 1,2-dichloroethane using the hydrogen chloride obtained by the purification method according to the invention.

[0034] The oxychlorination reaction is advantageously performed in the presence of a catalyst comprising active elements including copper deposited on an inert support. The inert support is advantageously chosen from alumina, silica gels, mixed oxides, clays and other supports of natural origin. Alumina constitutes a preferred inert support.

[0035] Catalysts comprising active elements which are advantageously at least two in number, one of which is copper, are preferred. Among the active elements other than copper, there may be mentioned alkali metals, alkaline-earth metals, rare-earth metals and metals of the group consisting of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platinum and gold. The catalysts containing the following active elements are particularly advantageous: copper/magnesium/potassium, copper/magnesium/sodium; copper/magnesium/lithium, copper/magnesium/caesium, copper/magnesium/sodium/lithium, copper/magnesium/potassium/lithium and copper/magnesium/caesium/lithium, copper/magnesium/sodium/potassium, copper/magnesium/sodium/caesium and copper/magnesium/potassium/caesium. The catalysts described in patent applications EP-A 255 156, EP-A 494 474, EP-A-657 212 and EP-A 657 213, incorporated by reference, are most particularly preferred.

[0036] The copper content, calculated in metal form, is advantageously between 30 and 90 g/kg, preferably between 40 and 80 g/kg and in a particularly preferred manner between 50 and 70 g/kg of catalyst.

[0037] The magnesium content, calculated in metal form, is advantageously between 10 and 30 g/kg, preferably between 12 and 25 g/kg and in a particularly preferred manner between 15 and 20 g/kg of catalyst.

[0038] The alkali metal content, calculated in metal form, is advantageously between 0.1 and 30 g/kg, preferably between 0.5 and 20 g/kg and in a particularly preferred manner between 1 and 15 g/kg of catalyst.

[0039] The Cu:Mg:alkali metal(s) atomic ratios are advantageously 1:0.1-2:0.05-2, preferably 1:0.2-1.5:0.1-1.5 and in a particularly preferred manner 1:0.5-1:0.15-1.

[0040] Catalysts having a specific surface area, measured according to the B.E.T. method with nitrogen, advantageously between 25 m²/g and 300 m²/g, preferably between 50 and 200 m²/g and in a particularly preferred manner between 75 and 175 m²/g, are particularly advantageous.

[0041] The catalyst may be used in a fixed bed or in a fluidized bed. This second option is preferred. The oxychlorination process is advantageously exploited under the range of the conditions usually recommended for this reaction. The temperature is advantageously between 150 and 300° C., preferably between 200 and 275° C. and most preferably from 215 to 255° C. The pressure is advantageously greater than atmospheric pressure. Values of between 2 and 10 absolute bar gave good results. The range between 4 and 7 absolute bar is preferred. This pressure may be usefully modulated in order to obtain an optimum residence time in the reactor and to maintain a constant rate of passage for various speeds of operation. The usual residence times range from 1 to 60 seconds and preferably from 10 to 40 seconds.

[0042] The source of oxygen for this oxychlorination may be air, pure oxygen or a mixture thereof, preferably pure oxygen. The latter solution, which allows easy recycling of the unconverted reagents, is preferred.

[0043] The reagents may be introduced into the bed by any known device. It is generally advantageous to introduce the oxygen separately from the other reagents for safety reasons. These also require maintaining the gaseous mixture leaving the reactor or recycled thereto outside the limits of inflammability at the pressures and temperatures considered. It is preferable to maintain a so-called rich mixture, that is containing too little oxygen relative to the fuel to ignite. In this regard, the abundant presence (>2%, preferably >5% vol) of hydrogen would constitute a disadvantage given the wide range of inflammability of this compound.

[0044] The hydrogen chloride (HCl)/oxygen ratio used is advantageously between 3 and 6 mol/mol. The ethylene/hydrogen chloride ratio is advantageously between 0.4 and 0.6 mol/mol.

[0045] The DCE obtained by oxychlorination of ethylene may then be subjected to a pyrolysis into vinyl chloride which may then be polymerized into polyvinyl chloride.

[0046] The purification method and apparatus according to the invention will now be illustrated with reference to the drawing appended to the present description. This drawing consists of FIG. 1 appended hereto, schematically showing a practical embodiment of the aspects of the invention. According to this embodiment, the HCl gas issues from an isocyanate production unit and is soiled by impurities essentially consisting of monochlorobenzene at the rate of 250 ppm and iron at the rate of 10 ppm. The scrubbing agent consists of DCE. The purified HCl is sent to an ethylene oxychlorination unit.

[0047] The HCl to be purified is introduced via the line 4 into the section 2 of the scrubber 1 where the temperature is 25° C. and the pressure is 10 bar. Fresh DCE (necessary for make-up, because of the entrainment by vapour pressure of DCE to the ethylene oxychlorination unit via the purified HCl and the removal of DCE via the purge system (see below)) is introduced at a flow rate representing about 2.5% by weight of the flow rate of HCl to be purified, via the line 5 into the section 3 of the scrubber 1. The section 2 of the scrubber 1 is packed with Berl saddles. The section 3 of the scrubber 1 is provided with bubble cap trays. A liquid fraction (f) comprising DCE containing the dissolved impurities extracted from the HCl to be purified and part of this HCl is tapped off at the bottom of the column 1 via the line 6 and recycled in loop mode to the top of the section 2 via the pump 7 and the line 8 with a flow rate representing about 7% by weight of the flow rate of HCl to be purified. The system for purging DCE contaminated by monochlorobenzene and iron comprises a stripping and separation column 10 supplied, via the line 9, with a liquid fraction (f2), bypassed from the fraction (f). The flow rate of the fraction (f2) represents 25% by weight of the flow rate of the fraction (f) from which it is bypassed. The stripping column sends most of the dissolved HCl to the

scrubber 1 via the line 12. The residual purge stream removed via the line 11 essentially contains DCE containing monochlorobenzene and iron. Its flow rate only represents 0.2% by weight of the flow rate of HCl to be purified and it can be treated easily by the scrubbing, neutralization and/or settling systems immediately following the oxychlorination reactor at the same time as the DCE synthesized in the oxychlorination reactor. The DCE can then be dried and distilled before use. The purified HCl gas leaves the column 1 via the line 13 and is sent to the ethylene oxychlorination unit.

[0048] Thanks to this apparatus, the monochlorobenzene content of the HCl is reduced from 250 ppm to below 10 ppm in the liquid fraction leaving the column 1 via the line 13. The inorganic contamination is also reduced: the iron content of the gas phase drops from 10 ppm to below 200 ppb. Hence this operation serves effectively to purify the HCl of chlorobenzene and to remove the iron therefrom, whether the latter is present in the form of solid particles, droplets or a gas fraction. A product useable without any problem for an ethylene oxychlorination step is thus obtained.

1. A method for purifying hydrogen chloride gas containing aromatic organic compounds, comprising at least one step of contacting the said hydrogen chloride with a scrubbing agent containing 1,2-dichloroethane.

2. The method according to claim 1, in which the hydrogen chloride is the by-product of the production of organic isocyanates by reacting phosgene with an organic amine.

3. The method according to claim 1, in which the aromatic organic compounds are chloroaromatic compounds.

4. The method according to claim 1 in which the hydrogen chloride also contains metal impurities.

5. The method according to claim 1, in which the scrubbing agent substantially consists of 1,2-dichloroethane in the liquid state.

6. The method according to claim 1, in which the step of contacting with the scrubbing agent is carried out at temperature of between -20 and +50° C.

7. The method according to claim 1, in which the step of contacting with the scrubbing agent is carried out at a pressure of between 1 and 20 bar.

8. The method according to claim 1, in which the flow rate of scrubbing agent is between 0.5 and 50% by weight of the flow rate of HCl to be purified.

9. The method according to claim 1, in which the hydrogen chloride is intended for use in an ethylene oxychlorination reaction.

10. An apparatus for purifying hydrogen chloride gas comprising at least one scrubber with countercurrent flow of the hydrogen chloride to be purified and of a scrubbing agent containing 1,2-dichloroethane, the said scrubber comprising two sections placed one above the other.

11. A method for ethylene oxychlorination into 1,2-dichloroethane using the hydrogen chloride obtained by the method according to claim 1.

* * * * *